

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002904

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-054142
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.03.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

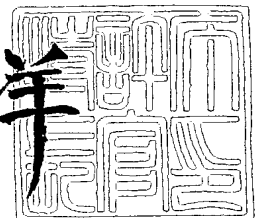
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 4 1 4 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 4 1 4 2]

出 願 人 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 9 5 2 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 33703974
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 曾山 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 井上 和彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 位地 正年
【特許出願人】
 【識別番号】 000004237
 【氏名又は名称】 日本電気株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100110928
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 速水 進治
 【電話番号】 03-5784-4637
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 138392
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0110433

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリカーボネート系樹脂と、
無機粒子とを含有し、
前記無機粒子は、二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含有する粒子を含み、
前記無機粒子の D₅₀ 粒径は、10 μm 以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の難燃性樹脂組成物において、
前記無機粒子は、
前記複合体を含有する粒子にくわえ、さらに、
酸化アルミニウム粒子と、二酸化珪素粒子とを含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリカーボネート系樹脂と、
フライアッシュからなる無機粒子と、
を配合してなる難燃性樹脂組成物であって、
前記無機粒子の D₅₀ 粒径は、10 μm 以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物において、
前記無機粒子の D₅₀ 粒径は、1 μm 以上であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物において、
前記無機粒子は、粒径 20 μm 以下の粒子を 70 % 以上含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物において、
前記無機粒子の総量を 100 質量% とすると、
二酸化珪素の含有量は、44 質量% 以上 85 質量% 以下であり、
酸化アルミニウムの含有量は、15 質量% 以上 40 質量% 以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物において、
前記無機粒子に含まれる二酸化珪素および酸化アルミニウムの合計含有量は、前記無機粒子全体を基準として、60 質量% 以上であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物において、
繊維形成型の含フッ素ポリマーをさらに含み、
前記含フッ素ポリマーの含有量は、当該難燃性樹脂組成物全体を基準として、0.05 質量% 以上 5 質量% 以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物を含有する難燃性成形材料。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の難燃性樹脂組成物を成形してなる成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性樹脂組成物、および、それを用いた難燃性成形材料、成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

電気・電子機器分野に用いられる樹脂組成物は、安全性の面から高度の難燃性が要求されるため、「難燃性樹脂」として広く研究開発が進められている。この難燃性樹脂のうち、ポリカーボネート樹脂は、優れた耐熱性、電気的特性などを有するため盛んに研究されている材料である。昨今さらに高度の難燃性が要求されているため、ポリカーボネート樹脂への各種難燃剤の添加により、難燃性のさらなる改善が図られている。

【0003】

例えば特許文献1には、芳香族ポリカーボネート中にシリカ粒子等の無機化合物粒子を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。具体的には、シリカ単体粒子などの形状を工夫することにより、難燃性の向上を図っている。

【0004】

特許文献2には、無機多孔質体を粉碎して得られた粒径10nm～100nmの粒子を含む難燃性樹脂材料が開示されている。具体的には、酸化珪素または酸化アルミニウムを粉碎して得られた多孔質の粒子をポリカーボネートやポリプロピレンに配合した難燃性樹脂材料が記載されている。

【0005】

これら特許文献に開示されているように、無機粒子の中には、樹脂中に添加することにより難燃性を高める作用を有するものがある。こうした無機粒子を難燃性に優れるポリカーボネート樹脂に配合することにより、優れた難燃性を有する樹脂組成物を実現できることが期待される。

【特許文献1】特開2004-10825号公報

【特許文献2】特開2001-152030号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来技術では高い水準の難燃性を安定的に実現することは、なお困難であった。つまり、ポリカーボネート樹脂に無機粒子を配合することによって達成される難燃化は従来のポリカーボネート樹脂と比して難燃性に優れる傾向はあるものの、高度な難燃性を示す基準として知られるUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験）におけるV-0基準をクリアするには至らず、V-2基準のクリアも困難な状況であった。ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂系においても、難燃効果を高めるための材料について種々検討されているが、いずれの組合せでも、十分な難燃性を安定的に実現することは困難であった。

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、優れた難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を安定的に得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、ポリカーボネート系樹脂と、無機粒子とを含有し、前記無機粒子は、二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含有する粒子を含み、前記無機粒子のD₅₀粒径は、10μm以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。

【0009】

また本発明によれば、ポリカーボネート系樹脂と、フライアッシュからなる無機粒子と

、を配合してなる難燃性樹脂組成物であって、前記無機粒子の D_{50} 粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。

【0010】

上記発明では、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を用いた難燃性樹脂組成物において、(i)無機粒子として、少なくとも二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含むものを用いるとともに、(ii)無機粒子の粒径を特定範囲に制御している。従来技術の項で説明したように、シリカ粒子やアルミナ粒子を樹脂中に配合する技術はこれまでも検討された例があるが、二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含む粒子の使用については検討された例がなかった。本発明においては、このような複合体を含む無機粒子を用いることにより、二酸化珪素粒子単体、酸化アルミニウム粒子単体、あるいはこれらの混合物では得られない、優れた難燃性を実現したものである。

【0011】

上記構成により難燃性が改善される理由は必ずしも明らかではないが、着火時において、上述のような特定の無機粒子がポリカーボネート系樹脂に作用し、燃焼しにくい構造体を形成することによると考えられる。

【0012】

本発明における無機粒子は、上記複合体を含有する粒子にくわえ、さらに、酸化アルミニウム粒子と、二酸化珪素粒子とを含むものとするのが好ましい。こうすることにより、難燃性をさらに改善することができる。酸化アルミニウム粒子および二酸化珪素粒子は、それぞれ酸化アルミニウム、二酸化珪素を主成分として含む粒子であり、他に微量成分を含んでいても良い。こうした3種類の粒子群からなる無機粒子を用いることにより、難燃性の改善効果がより安定する。その理由は必ずしも明らかではないが、ポリカーボネート系樹脂に対する無機粒子の作用がより安定的に発揮されることが原因と推察される。

【0013】

上記無機粒子の好適な例として、フライアッシュ由来の無機粒子が挙げられる。フライアッシュとは火力発電所で発生する燃焼灰の総称で、特に石炭を微粉炭燃焼方式で燃焼させる火力発電所などで生成される微粉末石炭灰のことである。例えば特開2000-336254号公報では、熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度の改善を目的として、熱可塑性ポリエステル樹脂にフライアッシュを添加する技術が開示されている。この公報では、熱可塑性ポリエステル樹脂30～99質量部とフライアッシュ70～1質量部とからなるポリエステル樹脂組成物が開示されており、ここでいうフライアッシュの比表面積は $1000\sim 8000\text{cm}^2/\text{g}$ であるとされている。

【0014】

この公報に開示されている、市販されているフライアッシュをはじめとする無機粒子は、 D_{50} 粒径が $10\mu\text{m}$ を超えているものである。本発明においては、無機粒子の D_{50} 粒径が分級処理などにより $10\mu\text{m}$ 以下に制御されているため、ポリカーボネート系樹脂とこの無機粒子との相乗作用により、成形性の低下を抑制しつつ優れた難燃性を安定的に実現することが初めて可能になった。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ポリカーボネート系樹脂と無機粒子を用いた難燃性樹脂組成物において、無機粒子として、少なくとも二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含むものを用いるとともに、無機粒子の粒径を特定範囲に制御しているため、優れた難燃性を安定的に実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について、さらに詳細に説明する。

【0017】

本発明の無機粒子は、 D_{50} 粒径が分級処理などにより $10\mu\text{m}$ 以下に制御されているため、ポリカーボネート系樹脂とこの無機粒子との相乗作用により、成形性の低下を抑制し

つつ優れた難燃性を安定的に実現することが初めて可能になったものである。さらにこのD₅₀粒径は、1 μm以上であることが好ましい。

【0018】

上記無機粒子のD₅₀粒径が1 μm以上であると、無機粒子をマスターバッチ化などすることなく樹脂組成物を製造しても、樹脂組成物中における無機粒子の分散性が向上するので、難燃性を安定的に向上することができる。また、無機粒子の取扱安定性が向上するため、難燃性樹脂組成物の製造工程における作業性または成形性が良好になる。

また、上記無機粒子は、粒径20 μm以下の粒子を70%以上含むことが好ましい。

【0019】

このような構成からなる無機粒子を用いることにより、難燃性に優れる難燃性樹脂組成物が安定的に得られる。また、樹脂組成物の成形性の低下を抑制することができる。

【0020】

また、上記無機粒子の総量を100質量%とすると、上記二酸化珪素の含有量は、44質量%以上85質量%以下であることが好ましい。また、上記酸化アルミニウムの含有量は、15質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

【0021】

このような構成からなる無機粒子を用いることにより、燃焼時にポリカーボネート系樹脂の炭化が促進され、その結果、難燃性に優れる樹脂組成物を提供することができる。

【0022】

また、上記無機粒子に含まれる上記二酸化珪素および上記酸化アルミニウムの合計含有量は、上記無機粒子全体を基準として、60質量%以上であることが好ましい。

【0023】

このような構成からなる無機粒子を用いることにより、燃焼時におけるポリカーボネート系樹脂の炭化の促進作用が安定して得られ、その結果、難燃性に優れる樹脂組成物をより一層安定的に提供することができる。

【0024】

また、上記難燃性樹脂組成物は、繊維形成型の含フッ素ポリマーをさらに含むことが好ましい。また、上記繊維形成型の含フッ素ポリマーの含有量は、上記難燃性樹脂組成物全体を基準として、0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

このように特定の含フッ素ポリマーをさらに含有することにより、燃焼物のドリップを抑制することができるため、ドリップ物による着火を考慮する必要性が低減され、結果として難燃性を向上した樹脂とすることができる。

【0025】

また、本発明においては、上記いずれかの難燃性樹脂組成物を含有する難燃性成形材料を提供することもできる。このような構成により、難燃性に優れる難燃性成形材料が得られる。

【0026】

なお、本明細書において、難燃性樹脂成形材料とは、高温酸化雰囲気においても、樹脂組成物の燃焼が抑制される性質を有する樹脂成形材料を意味する。たとえば、難燃性樹脂組成物からなる樹脂組成物ペレットなどが代表例である。

【0027】

また、本発明においては、上記いずれかの難燃性樹脂組成物を含有する成形品を提供することもできる。このような構成により、難燃性に優れる成形品が得られる。また、成形品の成形性の低下を抑制することができる。

【0028】

以下、本発明において用いる各成分について詳細に説明する。

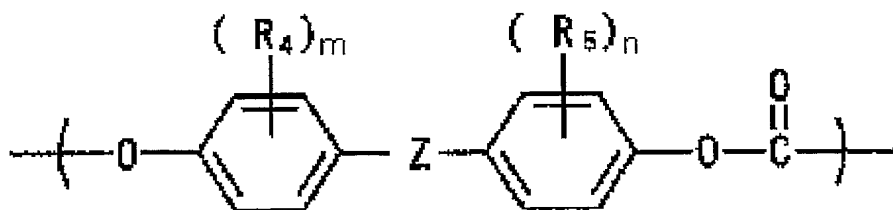
【0029】

<ポリカーボネート系樹脂>

本発明におけるポリカーボネート系樹脂とは、下記一般式で表されるポリカーボネート単位を含有する樹脂である。

【0030】

【化1】



【0031】

【式中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を示し、それぞれ同じであっても異なるものであってもよく、 m 及び n は、それぞれ0～4の整数である。 Z は、単結合、炭素数1～6のアルキレン基又はアルキルデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、フルオレニリデン基、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ もしくは $-\text{CO}-$ 結合を示す。】

【0032】

ポリカーボネート系樹脂は、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0033】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

【0034】

これらは、単独または2種類以上混合して使用されるが、ハロゲン置換基を有していない方が、燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの環境への排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノン等を混合して使用してもよい。

【0035】

さらに、上記ジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

【0036】

3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ

(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1, 3, 5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゾール、1, 1, 1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンおよび2, 2-ビス-[4, 4-(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-プロパンなどが挙げられる。

【0037】

ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量は、10,000以上100,000以下とすることが好ましい。

【0038】

ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量が10,000以上であると、優れた機械的強度または難燃性を有する樹脂組成物が安定的に得られる。また、ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量が100,000以下であると、樹脂組成物の粘度が適当な範囲となり、成形性が良好となる。

【0039】

ポリカーボネート系樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

【0040】

ポリカーボネート系樹脂の含水率は、特に制限はないが、たとえば1000ppm以下とする。含水率がかかる範囲であれば、樹脂組成物の製造安定性が向上する。

【0041】

本発明に係る難燃性樹脂組成物の総量を100質量%とすると、ポリカーボネート系樹脂の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。また、この含有量は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。このような含有量とすることにより、無機粒子の作用と相俟って、優れた難燃性が得られる。

【0042】

<無機粒子>

本発明において、無機粒子とは、主として無機成分からなる粒子を意味する。なお、微量の有機成分を含有する無機粒子を排除する趣旨ではない。

【0043】

無機粒子は、二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含有する粒子である。これは、二酸化珪素の相および酸化アルミニウムの相を含む粒子を意味する。その具体的態様としては、たとえば、二酸化珪素とアルミニウムとの複合酸化物を含む粒子、二酸化珪素粒子と酸化アルミニウム粒子とが融着した粒子などが挙げられる。また、フライアッシュは、こうした複合体を含有する粒子の好適な例である。

【0044】

本発明者の検討によれば、このような構成の無機粒子を用いることにより、二酸化珪素粒子単体、酸化アルミニウム粒子単体、あるいはこれらの混合物では得られない、優れた難燃性を実現することができる。

【0045】

無機粒子は、上記複合体を含む粒子にくわえて、酸化アルミニウム粒子および二酸化珪素粒子をさらに含むことが好ましい。

【0046】

このような複数の異なる種類の粒子を含む無機粒子を用いることにより、難燃性に優れた難燃性樹脂組成物を安定的に得ることができる。

【0047】

このような構成の無機粒子として、たとえば、珪素およびアルミニウムの複合酸化物を含む粒子と、シリカ粒子と、アルミナ粒子と、の混合物からなる無機粒子などが挙げられる。後述するフライアッシュも、このような複数の種類の粒子を含む無機粒子の例として挙げることができる。

【0048】

このような無機粒子であって、入手コストが安価なものとしては、特に限定するものではないが、たとえば火力発電所などから得られるフライアッシュなどが挙げられる。フライアッシュは、ゴミ焼却炉などから得られる焼却灰のように重金属などを多量に含まないため、環境に悪影響を与えにくいという利点もある。

【0049】

また、このような無機粒子を用いると、リン系難燃剤やハロゲン系難燃剤などの配合量を低減しても、十分な難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を得ることができる。リン系難燃剤やハロゲン系難燃剤の配合量は0とすることが環境保護の観点からは好ましい。

【0050】

以下、無機粒子の粒径について説明する。

【0051】

本発明における無機粒子の D_{50} （50%径）は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。また、この D_{50} は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0052】

D_{50} が $1\mu\text{m}$ 以上である場合には、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性の低下を抑制することもできる。また、無機粒子の飛散が抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性が向上する。

【0053】

D_{50} が $3\mu\text{m}$ 以上であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。また、無機粒子の飛散がさらに抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性がさらに向上する。

【0054】

D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下である場合には、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性の低下を抑制することもできる。

【0055】

D_{50} が $7\mu\text{m}$ 以下であると、燃焼時にポリカーボネート系樹脂の炭化がより促進され、その結果、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。

【0056】

ここで、市販のフライアッシュは、通常、 D_{50} 粒径が $10\mu\text{m}$ を超える。このため、本発明においては、このような大粒径のフライアッシュをそのまま用いず、分級処理等により粒径制御したものをを用いることが好ましい。これにより、上記ポリカーボネート系樹脂と無機粒子との相乗作用が顕著に得られ、優れた難燃性を安定的に実現することができる。また、樹脂組成物の成形性も良好に維持される。

【0057】

なお、無機粒子の粒径制御の方法としては、特定の目開きのふるいを用いた分級処理や、気流分級装置を用いた分級処理等が挙げられる。

【0058】

本発明における無機粒子は、 D_{50} により規定される上記粒径条件を満たすことにくわえ、体積平均粒径により規定される下記の粒径条件を満たすことが好ましい。

【0059】

無機粒子の体積平均粒径は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下である。

【0060】

無機粒子の体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上である場合には、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性が良好になる。また、無機粒子の飛散が抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性が向上する。

【0061】

無機粒子の体積平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる

。また、無機粒子の飛散がさらに抑制され、樹脂組成物の製造工程における作業性や取扱安定性がさらに向上する。

【0062】

無機粒子の体積平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である場合には、樹脂組成物の難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性が良好になる。無機粒子の体積平均粒径が $7\mu\text{m}$ 以下であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。

【0063】

また、本発明における無機粒子は、 D_{50} または体積平均粒径により規定される上記粒径条件を満たすことにくわえ、以下のように規定される粒径条件を満たすことが望ましい。すなわち、無機粒子は、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子を、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含むものとするのが望ましい。

【0064】

粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が、無機粒子全体を基準として、70累積%（数累積）以上の場合には、難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形性の低下が抑制される。また、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が90累積%（数累積）以上の場合には、樹脂組成物の難燃性がより一層良好になる。また、樹脂組成物の成形性の低下がさらに抑制される。

【0065】

無機粒子の粒径は、樹脂組成物を用いて得られた成形品の電子顕微鏡による断面観察等の方法により測定することができる。

【0066】

具体的には、透過型電子顕微鏡を用いて樹脂組成物の超薄切片を観察するか、あるいは走査型電子顕微鏡を用いて樹脂組成物の切出面を観察し、写真撮影を行い、観察写真から樹脂組成物中における100個以上の粒子に対して個々の粒子径を計測する。さらに、各粒子の粒子径は、粒子の面積 S を求め、 S を用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$ を各粒子の粒子径とする。

【0067】

あるいは、この無機粒子の粒子径は、後述する光散乱法によって測定することもできる。

【0068】

本発明において、無機粒子の含有量は、特に制限はないが、樹脂組成物全体に対し、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上である。また、無機粒子の含有量は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0069】

無機粒子の含有量が1質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性の向上効果が安定して得られる。また、樹脂組成物の成形性の低下を安定して抑制することができる。無機粒子の含有量が5質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性の改善効果がより安定して得られる。そして、無機粒子の含有量が10質量%以上の場合には、樹脂組成物の難燃性がさらに良好となる。

【0070】

無機粒子の含有量が99質量%以下であると、樹脂組成物の難燃性が良好となる。また、樹脂組成物の成形性の低下を安定して抑制することができる。無機粒子の含有量が50質量%以下であると、樹脂組成物中の樹脂成分または無機粒子の割合が適度となるため、難燃性が向上する。また、樹脂組成物の成形がより一層容易になる。無機粒子の含有量が40質量%以下の場合には、樹脂組成物の難燃性がさらに良好となる。また、樹脂組成物の成形性がさらに良好になる。

【0071】

＜フライアッシュ＞

本発明における無機粒子として、フライアッシュが好適に用いられる。フライアッシュ（以下、適宜「FA」と称する）とは、石炭を微粉炭燃焼方式で燃焼させ

る火力発電所などで生成される微粉末の石炭灰のことである。

【0072】

フライアッシュは、以下の成分を含む。ここで、成分量は例示である。

- (a) 二酸化珪素：44質量%以上80質量%以下
- (b) 酸化アルミニウム：15質量%以上40質量%以下
- (c) その他の成分：少量の酸化第二鉄 (Fe_2O_3) や酸化チタン (TiO_2) や酸化マグネシウム (MgO) や酸化カルシウム (CaO) 等。

【0073】

二酸化珪素 (シリカ： SiO_2) の含有量は、好ましくは44質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上である。また、好ましくは85質量%以下であり、より好ましくは75質量%以下である。二酸化珪素の含有量がこの範囲内にあると、無機粒子とポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

【0074】

酸化アルミニウム (アルミナ： Al_2O_3) の含有量は、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上である。また、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。酸化アルミニウムの含有量がこの範囲内にあると、無機粒子とポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

【0075】

これらの成分のうち、二酸化珪素と酸化アルミニウムとの合計含有量は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上である。また、二酸化珪素と酸化アルミニウムとの合計含有量は、好ましくは99質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。二酸化珪素と酸化アルミニウムとの合計含有量がこの範囲内にあると、無機粒子とポリカーボネート系樹脂組成物との相乗作用により、樹脂組成物の難燃性向上効果が安定して得られる。

【0076】

上記二酸化珪素および酸化アルミニウムの一部は複合酸化物を形成していることもある。また、上記二酸化珪素および酸化アルミニウムの一部は粒子中で二酸化珪素の相と酸化アルミニウムの相を形成し、多相構造を有する粒子を形成している場合もある。

【0077】

なお、上記酸化第二鉄 (Fe_2O_3) や酸化チタン (TiO_2) や酸化マグネシウム (MgO) や酸化カルシウム (CaO) 等の成分は、少量であれば、樹脂組成物の難燃性や成形性などを特に低下させることはない。

【0078】

また、フライアッシュは微細粒子であり、これを電子顕微鏡で見ると大部分の粒子が球形をしている。このため、フライアッシュを用いると、樹脂組成物の成形加工時における成形性の低下を抑制しつつ難燃性の向上を図ることができる。

【0079】

フライアッシュは火力発電所などで大量に発生し、大部分が産業廃棄物となっているのが現状であるため、調達コストが安いという利点がある。そのため、難燃性を有する樹脂組成物の製造コストも低減することができる。また、フライアッシュは粒径や組成などの品質が比較的安定しているため、難燃性を有する樹脂組成物を安定して得ることができる。

【0080】

図3は、本発明において用いる無機粒子の代表例であるフライアッシュの1種の粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。このフライアッシュは、後述する表1のフライアッシュA4に相当する。

【0081】

このフライアッシュは、 D_{50} が $3.9\mu\text{m}$ であり、大部分 (97累積%以上) のフライ

アッシュの粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である。また、大部分（96累積%以上）のフライアッシュの粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

【0082】

また、粒径 $1.5\mu\text{m}$ 付近と粒径 $6.0\mu\text{m}$ 付近とに、2つの粒度分布のピークがある特徴的な分布（バイモーダルな分布）を示している。

【0083】

このように、粒度分布のピークが2つあるフライアッシュを含む場合には、樹脂組成物の難燃性が安定して良好になる。また、樹脂組成物の成形性の低下が安定して抑制される。

【0084】

なお、通常、市販されているフライアッシュは、体積平均粒径が $17\mu\text{m}$ 以上であり、 D_{50} 粒径が $10\mu\text{m}$ 以上である。

【0085】

本発明においては、 $20\mu\text{m}$ 直径の目開きのふるいにより市販のフライアッシュを分級することにより、図3に示すように、このフライアッシュの D_{50} 粒径が $10\mu\text{m}$ 以下に制御されている。そのため、上記ポリカーボネート系樹脂とこの無機粒子との相乗作用により、難燃性を安定的に実現することができる。また、樹脂組成物の成形性の低下を安定的に抑制することができる。

【0086】

＜含フッ素ポリマー＞

本発明においては、ポリカーボネート系樹脂と、上記無機粒子と、を含有する樹脂組成物に、さらにポリカーボネート系樹脂を含む樹脂組成物中で繊維構造（フィブリル状構造）を形成する繊維形成型の含フッ素ポリマーを配合することが好ましい。繊維形成型の含フッ素ポリマーを配合することにより、燃焼時のドリップ現象を防止することが可能である。

【0087】

繊維形成型の含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体（たとえば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等）、部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。

【0088】

また、繊維形成型の含フッ素ポリマーとしては、ファインパウダー状のフルオロポリマー、フルオロポリマーの水性ディスパー、粉体状のフルオロポリマー／アクリロニトリル・スチレン共重合混合物、同じく粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート混合物、などの様々な形態のフルオロポリマーを用いることができる。

【0089】

繊維形成型の含フッ素ポリマーの配合量は、難燃性樹脂組成物全体を基準として、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上である。また、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.8質量%以下である。

【0090】

含フッ素ポリマーの配合量が0.05質量%以上であると、燃焼時のドリッピング防止効果が安定して得られる。また、含フッ素ポリマーの配合量が0.1質量%以上であると、樹脂組成物の難燃性が一層良好となる。

【0091】

また、含フッ素ポリマーの配合量が5質量%以下であると、樹脂中に分散しやすいため、ポリカーボネート系樹脂と均一に混合することが容易となり、難燃性を有する樹脂組成物の安定生産が可能となる。また、含フッ素ポリマーの配合量が1質量%以下であると、難燃性が一層良好となる。含フッ素ポリマーの配合量が0.8質量%以下であると、樹脂組成物の難燃性がより一層良好となる。

【0092】

フライアッシュ (FA) をはじめとする二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子の配合により、ポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物が難燃性を発現する要因としては、以下を推察する。

【0093】

ポリカーボネート樹脂は化学構造中にカーボネート結合を有し、カーボネート結合中の酸素と、フライアッシュの表面水酸基とが水素結合を形成することにより、耐熱安定化する。特定の粒径範囲にあるフライアッシュでは、ポリカーボネート樹脂との水素結合を形成する割合が増大し、燃焼時にフライアッシュとポリカーボネート樹脂の複合化物を形成し易くなり、チャー化が促進するため、難燃性が著しく向上する。

【0094】

さらにフライアッシュでは、フライアッシュに含まれる二酸化珪素、酸化アルミニウムの複合化物がポリカーボネート樹脂に対し、難燃触媒として特異的に働くと考ええる。また、ポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物にフライアッシュを配合することにより、初期燃焼中に成形品表面の有機成分が揮発し、表面が高濃度のフライアッシュまたはポリカーボネートとフライアッシュとの複合化物となることも、難燃化に寄与していると考ええる。

【0095】

<その他の成分>

さらに、本発明において、難燃性樹脂組成物の効果を損なわない範囲で、ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂組成物に各種の熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤、衝撃性改良材、他のポリマーなどを配合しても良い。

【0096】

熱安定剤としては、たとえば硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素リチウム等の硫酸水素金属塩および硫酸アルミニウム等の硫酸金属塩等が挙げられる。これらは、通常0質量%以上0.5質量%以下の範囲で用いられる。

【0097】

充填材としては、たとえばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレイ粉、マイカ、チタン酸カリウムウイスキー、ワラストナイト粉等が挙げられる。

【0098】

衝撃性改良材としては、たとえばガラス繊維、有機繊維、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、コアシェル型のメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン系ゴム、等が挙げられる。特にガラス繊維は衝撃改良材としての機能に優れる。

【0099】

必要に応じて他の難燃剤が添加でき、リン系難燃剤、金属水酸化物やホウ酸塩などの吸熱剤、メラミン類などの窒素化合物、シリコン系難燃剤、各種金属塩などの炭化促進剤、さらにハロゲン系難燃剤等が挙げられる。

【0100】

<難燃性成形材料>

本発明における難燃性樹脂組成物は、難燃性を向上させる組成物として有用である。この難燃性樹脂組成物を、適宜、熱可塑性樹脂等に配合し、難燃性成形材料を得ることができる。

【0101】

上記難燃性成形材料は、上記ポリカーボネート系樹脂を含む難燃性樹脂組成物のみからなる材料であってよいが、他にも、熔融流動性等の成形性、あるいは耐衝撃性等の機械的特性をさらに改良する目的で、ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。

【0102】

このような成分としては、たとえば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン等のポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ゴム変性重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体とこれのアクリルゴム変成物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム（EPCM）・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー等から選ばれる1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0103】

これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等が挙げられる。

【0104】

本発明において、難燃性成形材料中の上記難燃性樹脂組成物の割合は、特に制限はないが、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。また、上記難燃性樹脂組成物の割合は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下である。

【0105】

上記難燃性樹脂組成物の割合が10質量%以上の場合には、難燃性成形材料の成形性の低下を抑制しつつ難燃性向上効果が安定して認められる。また、上記難燃性樹脂組成物の割合が30質量%以上の場合には、難燃性と成形性とのバランスが良好なものとなる。さらに、上記難燃性樹脂組成物の割合が60質量%以上の場合には、難燃性と成形性とのバランスがさらに良好となる。

【0106】

また、上記難燃性樹脂組成物の割合が99質量%以下の場合には、難燃性成形材料の機械的強度または成形性の面で優れる傾向がある。また、上記難燃性樹脂組成物の割合が85質量%以下の場合には、難燃性と機械的強度とのバランスが良好となる。さらに、この割合が70質量%以下の場合には、難燃性と機械的強度と成形性とのバランスがさらに良好となる。

【0107】

＜製造方法および成形方法＞

本発明において、樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、タンブラー、リボンブレンダー、バンバリミキサー、ニーダー等の公知の混合機による混合や、単軸押出機、二軸押出機などの公知の押出機による熔融混練が挙げられる。

【0108】

別の製造例としては、原材料をペレット状の原材料成分と粉体状の原材料成分とに分けることもできる。たとえば、樹脂成分などのペレット状成分からなる原材料混合物と、フライアッシュなどを含む無機粒子などのパウダー状成分からなる原材料混合物と、をそれぞれ別途に予備混合したものを調整し、それぞれの原料混合物を独立して押出機に供給し、熔融混練を行う方法がある。

さらに別の製造例としては、それぞれの原料成分を独立して押出機に供給し熔融混練を行う方法がある。

【0109】

さらに別の製造例としては、フライアッシュなどを含む無機粒子を有機溶媒や熔融させた樹脂などに分散させたマスターバッチを予めミキサーなどの混合機を用いて製造し、このマスターバッチを樹脂組成物の成形加工時に配合して樹脂組成物を得る方法もある。

【0110】

特に、フライアッシュなどを含む無機粒子の粒径が小さい場合には、マスターバッチを製造することで、無機粒子の飛散を抑制し、作業性または取扱安定性を向上させることができるため、有効な製造方法である。

【0111】

熔融混練では、押出機は押出機のシリンダー設定値を200～400℃、好ましくは220～350℃、さらに好ましくは230～300℃としてもよい。また、押出機スクリー回転数を30～700rpm、好ましくは80～500rpmとし、さらに好ましくは100～300rpmとすることができる。

【0112】

さらに、押出機内の平均滞留時間を10～150秒、好ましくは20～100秒、さらに好ましくは30～60秒として熔融混練を行うことができる。熔融樹脂組成物の温度は好ましくは250～300℃の範囲とし、混練中に樹脂組成物に過剰の加熱を与えないように配慮しながら熔融混練を行うことができる。熔融混練した樹脂組成物は、押出機先端に取り付けられたダイよりストランドとして押し出され、ペレタイズされて樹脂組成物のペレットが得られる。

【0113】

そして、本発明において、難燃性樹脂組成物の製造において、熔融混練と同時に脱揮を行うこともできる。脱揮とは、押出機に取り付けられたベント口を通じて、熔融混練工程で生じる揮発成分を、大気圧開放あるいは減圧により除去することを意味する。

【0114】

こうして得られた難燃性樹脂組成物のペレットは、優れた難燃性を有するため、電気・電子機器用途、建材用途、自動車部品用途、日用品用途、医療用途、農業用途、玩具、娯楽用品などの成形品を成形するための難燃性成形材料として用いることができる。

【0115】

上記難燃性樹脂組成物あるいは難燃性成形材料を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、ガスアシスト成形法、押出成形法、ブロー成形法、射出・圧縮成形法等を用いることができる。このような方法により得られた成形品は、優れた難燃性を有するため、電気・電子機器用途、建材用途、自動車部品用途、日用品用途、医療用途、農業用途、玩具、娯楽用品などに用いることができる。特に、優れた難燃性が要求される電気・電子機器の筐体に好適に用いられる。

【0116】

以上、本発明の構成について説明したが、これらの構成を任意に組み合わせたものも本発明の態様として有効である。また、本発明の表現をたとえば、難燃性を有する電子筐体などの他のカテゴリーに変換したものもまた本発明の態様として有効である。

【実施例1】**【0117】**

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 粒度分布の測定方法

なお、以下の実験において、粒度分布は、光散乱法で以下の条件で測定を行った。

装置 : MICRO TRAC社製 D. H. S 9200 PRO FRAタイプ

分散媒 : 2wt% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 (屈折率1.33)

前処理 : 超音波 (20kHz 300kW) 3分

測定時間: 20秒 3回

なお、測定前に次のような前処理を行った。

2wt% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 30mlをビーカーにとり、サンプルをスパチュラ1杯ほど入れた。その後、超音波分散(20kHz 300kW 3分)処理を施し、サンプルを装置へ投入し、純水を加えて濃度調整、測定を行った。

(2) 使用原料

以下において使用された各原料の詳細は、それぞれ次のとおりである。

(2-1) 熱可塑性樹脂**(2-1-1) ポリカーボネート樹脂(PC)****【0118】**

住友ダウ(株)製 カリバー 301-22 (質量平均分子量 47000、数平均分子量 27000)を用いた。

(2-1-2) ポリエチレンテレフタレート (PET)

東洋紡績(株)製 PETMAX RE554を用いた。

(2-1-3) ポリブチレンテレフタレート (PBT)

三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製 ノバデュラン 5010R5を用いた。

(2-2) 無機化合物

(2-2-1) フライアッシュ

フライアッシュ (FA) として、表 1 に示す製品を用いた。

【0119】

【表 1】

サンプル名	入手先	粒径 20 μ m 以下の 割合	50%径 [μ m]	平均 粒径 [μ m]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ [%]	粒径分 布
フライアッシュ A1	A5 の 分級品	不明	0.6	0.6	63.7	20.6	3.1	なし
フライアッシュ A2	A5 の 分級品	不明	0.9	0.9	63.7	20.6	3.1	なし
フライアッシュ A3	A5 の 分級品	不明	1.2	1.1	63.7	20.6	3.1	なし
フライアッシュ A4	四電ビジ ネス産業	97% 以上	3.9	3.2	72.1	17.2	3.8	図 3
フライアッシュ A5	四電ビジ ネス産業	96% 以上	5	5.2	63.7	20.6	3.1	図 4
フライアッシュ A6	四電ビジ ネス産業	不明	6.4	6.4	54.2	26.4	4.5	なし
フライアッシュ A7	中部 テクノ	不明	8	8.4	68.1	23.5	3.4	なし
フライアッシュ A8	九州 電力	71% 以上	9.9	9.9	69.3	19	4.2	図 5
フライアッシュ A9	四電ビジ ネス産業	69% 以上	10.7	10.2	70.1	19.2	3.5	図 6
フライアッシュ A10	電発コール テック&マリーン	68% 以上	11.6	11.6	54.0	25.9	3.9	図 7
フライアッシュ A11	中部テクノ	63% 以上	13.0	13.8	62.8	23.1	3.4	図 8
フライアッシュ A12	北陸電力	不明	14.0	15.9	62.1	21.3	3.8	なし

【0120】

ここで、上記フライアッシュ (FA) の一部について、その粒度分布の測定結果を図 3

出証特 2004-3099528

～図8として示す。

【0121】

なお、難燃性の実現に特に好適なフライアッシュはI種品（フライアッシュA4～A7）となる傾向があり、II種品は粒径が比較的大きいフライアッシュ（標準品：フライアッシュA8～A12）となる傾向がある。

【0122】

フライアッシュのII種品（フライアッシュA8～A12）の粒度分布を図5～8に示す。なお、図5に示すフライアッシュA8は、フライアッシュII種品であるが、 D_{50} が $9.9\mu\text{m}$ と低めであるため、難燃性の向上効果が比較的優れている。

【0123】

また、本発明者は、元素分析などの実験手法を用いて、実際に上記フライアッシュは、二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子と、主として二酸化珪素からなる粒子と、主として酸化アルミニウムからなる粒子と、を含むことを確認している。

（2-2-2）球状二酸化珪素または破碎二酸化珪素

球状二酸化珪素（S）または破碎二酸化珪素（HS）として、表2に示す製品を用いた。

【0124】

【表2】

サンプル名	入手先	品種	形状	平均粒子径[μm]
S	電気化学工業(株)	FB3SCC	球状	3.2
HS	電気化学工業(株)	FS3CC	破碎	3.2

【0125】

（2-2-3）球状酸化アルミニウム

球状酸化アルミニウム（A1）として、表3に示す製品を用いた。

【0126】

【表3】

サンプル名	メーカー	品種	形状	平均粒子径[μm]
Al	昭和電工(株)	CB-A05S	球状	2.9

【0127】

（2-3）繊維形成型の含フッ素ポリマー

【0128】

繊維形成型の含フッ素ポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン社製ポリフロンFA-500）（本明細書において、PTFEとも略記）を用いた。

（3）樹脂組成物または樹脂成形品の作製

【0129】

ポリカーボネート樹脂（住友ダウ（株）製 カリバー 301-22）と、フライアッシュ（FA）とを、シリンダー温度が 280°C に設定された連続混練押出機（（株）KCK製 KCK80X2-35VVE X（7））に表5～表11に記載の配合により供給し、熔融剪断下において混練せしめた後、水中で冷却せしめた後、ペレット状に切断した。

【0130】

得られた樹脂組成物を 120°C で4時間、乾燥した後、 20t の射出成形機（東芝機械（株）製 EC20P-0.4A）を用いて、シリンダー温度： 280°C 、金型設定温度： 80°C の条件で成形することにより、上記樹脂組成物の難燃性評価、酸素指数試験片および曲げ試験用の試験片（ $125\text{mm}\times 13\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ および $125\text{mm}\times 13\text{mm}\times 3.2\text{mm}$ および $150\text{mm}\times 6.5\text{mm}\times 3.0\text{mm}$ ）を得た。

【0131】

ただし、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリプロピレン（PP）および6-ナイロンを含む樹脂組成物に関しては、同様の操作を混練温度は260℃、射出温度は260℃、金型設定温度は80℃で行った。

（4）各種評価

（4-1）難燃性評価

【0132】

難燃性評価の評価指数の一種である酸素指数は、射出成形により得られた難燃性評価用の試験片（125mm×6mm×3.0mm）について、JIS-K-7201に準じて測定した。酸素指数の評価結果を表4に示す。

【0133】

【表4】

	実験例 1	実験例 2	実験例 3
PC	100	99.5	70
PTFE	—	0.5	—
フライアッシュ A5	—	—	30
無機化合物の 50%径[μm]	—	—	5.0
酸素指数[%]	25	27	36
成形性	○	○	○

【0134】

難燃性評価のうちUL94試験については、射出成形により得られた難燃性評価用の試験片（125mm×13mm×1.6mm）を温度23℃、湿度50%の恒温室の中で48時間放置し、アンダーライタース・ラボラトリーズが定めているUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験）に準拠した難燃性の評価にて行った。

【0135】

UL94Vとは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下の表5に示すクラスに分けられる。

【0136】

【表 5】

基準の条件	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間 t1 または t2	10 秒	30 秒	30 秒
すべての処理による各組の 残炎時間の合計 (5 枚の試料の t1 + t2)	≤50 秒	≤250 秒	≤250 秒
第 2 回接炎後の各試料の 残炎時間とアフターグロー時間の合計 (t2 + t3)	≤30 秒	≤30 秒	≤60 秒
各試料の保持クランプまでの 残炎またはアフターグロー	なし	なし	なし
発炎物質または滴下(ドリップ)物による 標識用綿の着火	なし	なし	あり

【0137】

なお、上記分類以外の燃焼形態をとる場合は、not V-2 と分類した。ちなみに、難燃性が良好な順から悪い順に並べると、V-0、V-1、(V-2 または not V-2) となる。

【0138】

上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約 300 mm 下にある標識用の綿が、試験片からの滴下(ドリップ)物によって着火されるかどうかによって決定される。

【0139】

UL 94 判定および平均残炎時間の結果を、表 6～表 11 に示す。また、フライアッシュの 50% 径 (D_{50}) と平均残炎時間との結果を図 1 に示す。また、フライアッシュの配合量と平均残炎時間との結果を図 2 に示す。

(4-2) 機械的強度の評価

【0140】

機械的強度については、射出成形により得られた曲げ試験評価用の試験片 (12.5 mm × 12.7 mm × 3.2 mm) について、ASTM C-256 に準じて曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。曲げ強度および曲げ弾性率の測定結果を表 8 に示す。

(4-3) 成形性の評価

【0141】

成形性の評価指標として、得られた脂組成物の熔融流動特性を測定した。熔融流動性の測定は、120℃で4時間乾燥してから、20 t の射出成形機 (東芝機械製 EC20P-0.4A) を用いて、シリンダー温度: 280℃、金型設定温度: 80℃、射出圧力: 1600 kgf/cm²、厚み 1 mm の条件でスパイラルフローを測定して評価した。

成形性の評価指標を以下に示す。

○: 熔融流動特性に優れている。

△: 熔融流動特性が不十分である。

×: 熔融流動特性が悪い。

【0142】

【表 6】

	実験例 4	実験 例 5	実験 例 6	実験 例 7	実験 例 8	実験 例 9	実験 例 10	実験 例 11	実験 例 12	実験 例 13
PC	100	99.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5
PTFE		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A1			30							
A2				30						
A3					30					
A4						30				
A5							30			
A6								30		
A7									30	
A8										30
無機化合物 の 50%径 [μ m]	-	-	0.6	0.9	1.2	3.9	5.0	6.4	8.0	9.9
難燃性 1.6 mm UL94 判定	V-2	not V-2	not V-2	not V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
平均残炎時 間 [秒/本]	drip	>30	>30	>30	3.2	0.4	0.3	0.6	2.3	5
成形性	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○

【0143】

【表 7】

	実験例 14	実験例 15	実験例 16	実験例 17
PC	69.5	69.5	69.5	69.5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5
A9	30			
A10		30		
A11			30	
A12				30
無機化合物の 50%径[μ m]	10.7	11.6	13.0	14.0
難燃性1.6 mm UL判定	not V-2	not V-2	not V-2	not V-2
平均残炎時間 [秒/本]	>30	>30	>30	>30
成形性	△	△	△	△

【0144】

【表 8】

	実験 例 18	実験 例 19	実験 例 20	実験 例 21	実験 例 22	実験 例 23	実験 例 24	実験 例 25
PC	95.5	94.5	89.5	79.5	69.5	59.5	49.5	46.5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A5	4	5	10	20	30	40	50	53
無機化合物の 50%径[μm]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
難燃性 1.6 mm UL 判定	not V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	not V-2
平均残炎時間 [秒/本]	>30	6.7	1.2	1	0.6	0.8	4.8	>30
曲げ強度 [MPa]	102	103	103	101	97	75	75	50
曲げ弾性率 [MPa]	2798	2825	3140	3563	4014	5094	5211	5431
成形性	○	○	○	○	○	○	○	△

【0145】

【表 9】

	実験例 26	実験例 27	実験例 28	実験例 29
PC	69.5	69.5	69.5	69.5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5
A5	30			
S2		30		
HS1			30	
AI1				30
無機化合物の 50%径[μm]	5.0	3.0	3.0	2.9
難燃性 1.6 mm UL94 判定	V-0	V-1	not V-2	V-1
平均残炎時間 [秒/本]	0.6	22.6	>30	19.7

【0146】

【表 10】

	実験例 30	実験例 31	実験例 32	実験例 33
PET	99.5	69.5		
PBT			99.5	69.5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5
A5		30		30
無機化合物の 50%径[μm]	—	5.0	—	5.0
難燃性 1.6 mm UL94 判定	not V-2	not V-2	not V-2	not V-2
平均残炎時間 [秒/本]	>30	>30	>30	>30

【0147】

【表 11】

	実験例 34	実験例 35	実験例 36	実験例 37
PP	99.5	69.5		
6-ナイロン			99.5	69.5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5
A5		30		30
無機化合物の 50%径[μm]	—	5.0	—	5.0
難燃性 1.6 mm UL94 判定	not V-2	not V-2	not V-2	not V-2
平均残炎時間 [秒/本]	>30	>30	>30	>30

【0148】

表 11 において、

PP=住友化学(株)社製、AH561

6-ナイロン=東レ(株)製、アラミンCM1017を意味する。

【0149】

表5～表11、図1および図2の結果から明かなように、得られた樹脂組成物の内、50%径(D₅₀)が1 μm 以上であり、10 μm 以下であるフライアッシュ(FA)をポリカーボネート樹脂に配合した樹脂組成物の成形品は、優れた難燃性および成形性を示すことがわかる。

【0150】

50%径(D₅₀)が1 μm 以上10 μm 以下のフライアッシュ(FA)を配合した場合には、フライアッシュの分散性が良好となり樹脂組成物の難燃性が向上すると考えられる。

【0151】

また、得られた樹脂組成物の内、50%径 (D_{50}) が $3\mu\text{m}$ 以上であり、 $7\mu\text{m}$ 以下であるフライアッシュ (FA) をポリカーボネート樹脂に配合した樹脂組成物の成形品は、それ以外の樹脂組成物に対し、難燃性がさらに著しく向上していることが分かる。

【0152】

50%径 (D_{50}) が $3\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であるフライアッシュ (FA) をポリカーボネート樹脂に配合した場合には、フライアッシュの分散性がさらに良好となり、樹脂組成物の難燃性がさらに向上すると考えられる。

【0153】

また、得られた樹脂組成物の内、フライアッシュ (FA) を5質量%以上50質量%以下の割合でポリカーボネート樹脂に配合した樹脂組成物の成形品は、それ以外の樹脂組成物に対し、難燃性が著しく向上していることが分かる。

【0154】

フライアッシュ (FA) を5質量%以上50質量%以下の割合でポリカーボネート樹脂に配合した場合には、樹脂組成物中の樹脂成分またはフライアッシュの割合が適度となるため、難燃性が向上すると考えられる。

【0155】

また、表6および図1に示す結果より、ポリカーボネート樹脂に対し、50%径 (D_{50}) が $1\mu\text{m}$ 未満のフライアッシュ (FA) を配合しているポリカーボネート樹脂組成物にあっては、50%径 (D_{50}) が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のフライアッシュ (FA) を配合した場合に比べて難燃性が低下している。

【0156】

さらに、表7および図1に示す結果より、ポリカーボネート樹脂に対し、50%径 (D_{50}) が $10\mu\text{m}$ より大きいフライアッシュ (FA) を配合しているポリカーボネート樹脂組成物にあっては、50%径 (D_{50}) が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のフライアッシュ (FA) を配合した場合に比べて難燃性が低下している。

【0157】

表9の結果から明らかなように、フライアッシュ (FA) を用いた場合においては、二酸化珪素 (S、HS) や酸化アルミニウム (Al) を用いた場合に比べ、難燃性の改善効果が著しいことが分かる。

【0158】

なぜなら、フライアッシュ (FA) は、二酸化珪素のみからなる粒子 (S、HS) や、酸化アルミニウムのみからなる粒子 (Al) には含まれない、二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子だからである。

【0159】

表10または表11の結果から明らかなように、他のポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレート (PET) やポリブチレンテレフタレート (PBT) やポリプロピレン (PP) や6-ナイロンなどを用いた場合の樹脂組成物にあっては、フライアッシュ (FA) による難燃性の改善効果が見られない。

【0160】

そのため、難燃性の改善効果は、ポリカーボネート樹脂と、特定の粒径のフライアッシュ (FA) をはじめとする二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子と、の組合せによる相乗作用により得られる特有な効果であることが分かる。この結果も上記考察を示唆するものである。

【0161】

このように、ポリカーボネート樹脂と、特定の粒径のフライアッシュ (FA) をはじめとする二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子とを含む樹脂組成物によれば、高度な難燃性を有し、さらに熔融流動性または環境調和性に優れるポリカーボネート系の難燃性樹脂組成物、それを用いる難燃性成形材料または成形品を低コストで提供できるのである。

【0162】

すなわち、上記実施例においては、成形性の低下を抑制しつつ難燃性を向上させた難燃性樹脂組成物が提供されている。特に無機粒子の50%径(D₅₀)が3 μm以上7 μm以下である場合には、難燃性、成形性、機械的特性などのバランスに優れた難燃性樹脂組成物が提供されている。

【0163】

以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【0164】

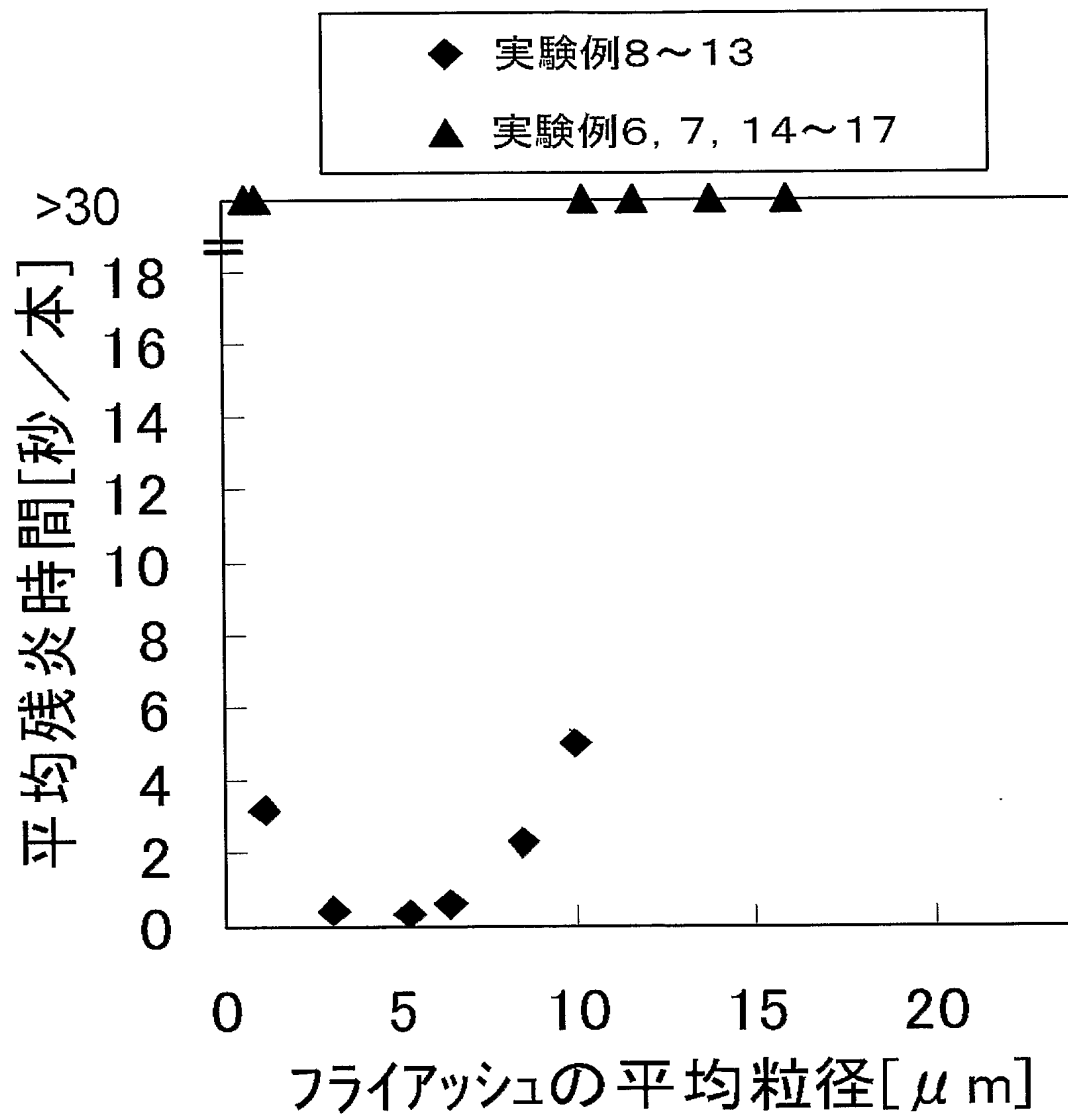
たとえば、上記実施例では、二酸化珪素および酸化アルミニウムを含む粒子を含む無機粒子として、フライアッシュを含む無機粒子を用いたが、たとえば、木炭を焼却して得られる灰やシリカ・アルミナ複合粒子なども、特定の組成または粒径を備えれば用いることができる。

【図面の簡単な説明】

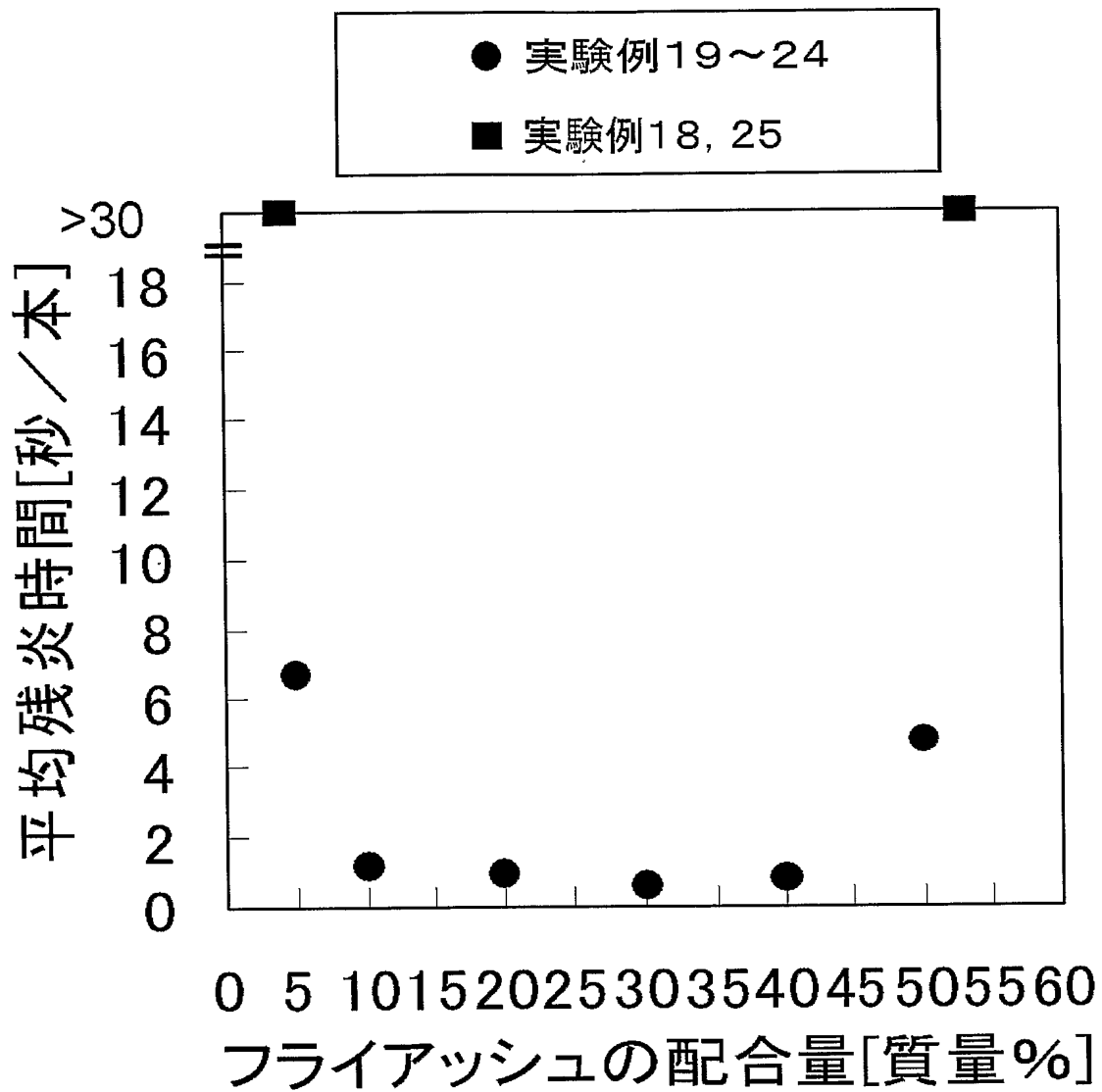
【0165】

- 【図1】 フライアッシュの50%径と難燃性との関係を示すグラフ図である。
- 【図2】 フライアッシュの配合量と難燃性との関係を示すグラフ図である。
- 【図3】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。
- 【図4】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。
- 【図5】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。
- 【図6】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。
- 【図7】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。
- 【図8】 フライアッシュの粒度分布の測定結果を表すグラフ図である。

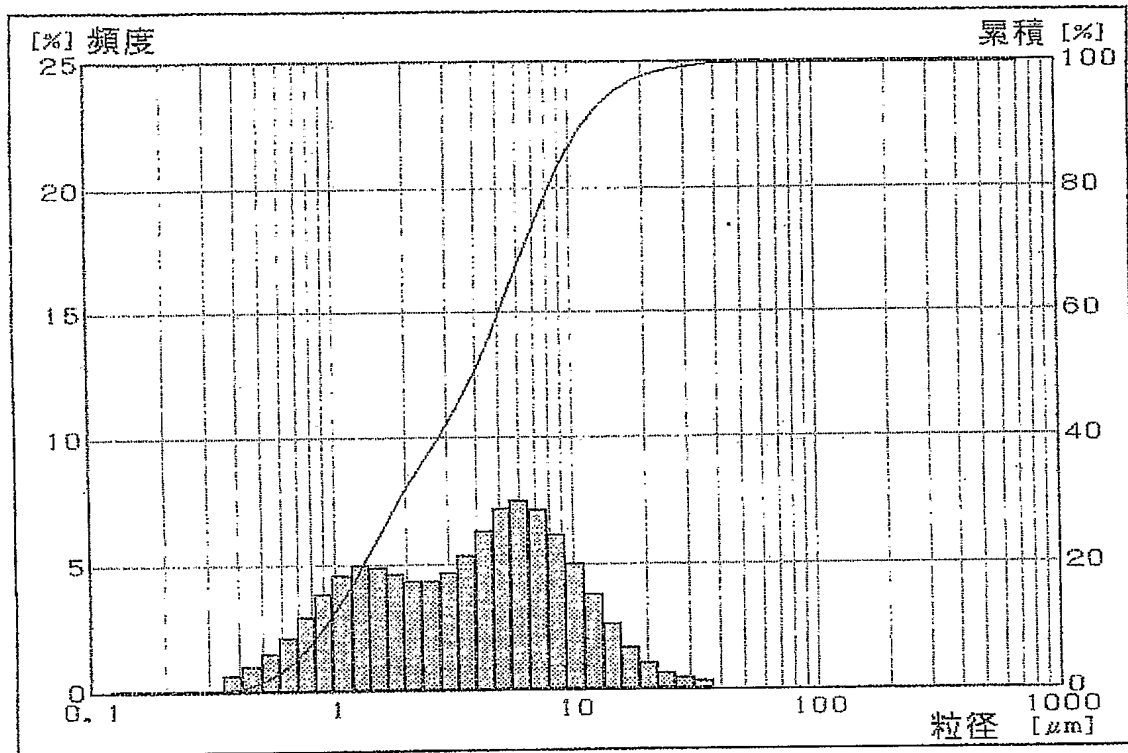
【書類名】 図面
【図 1】



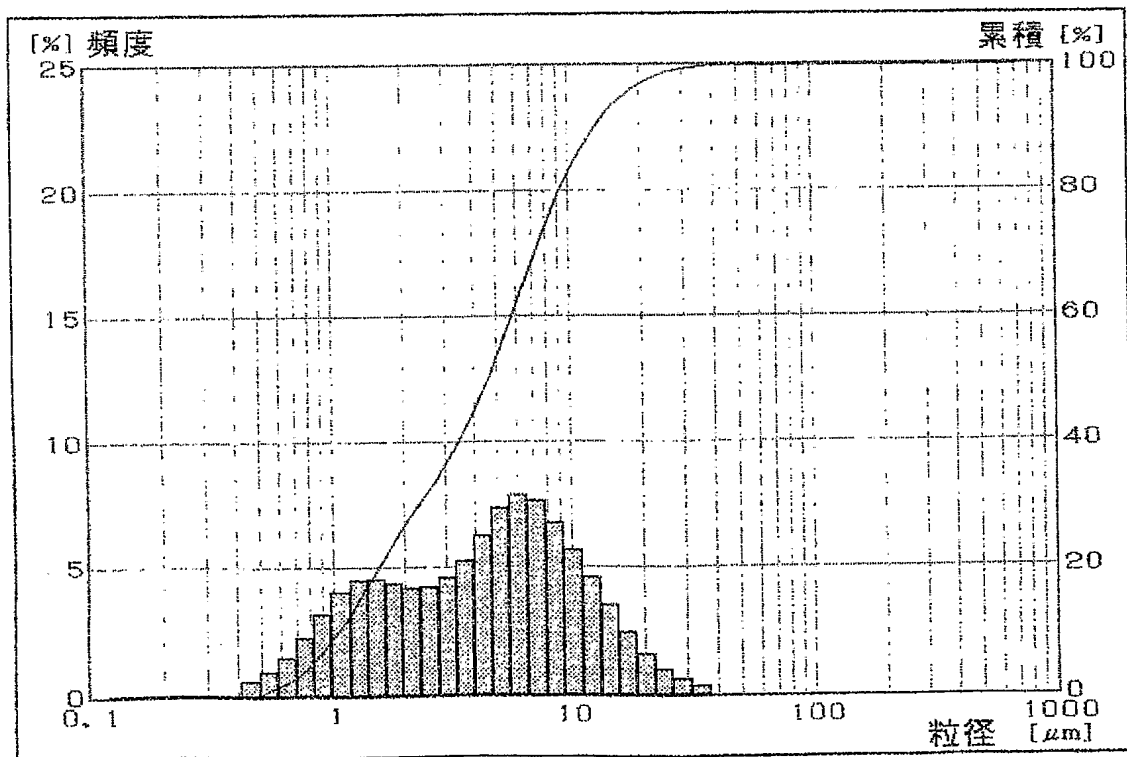
【図 2】



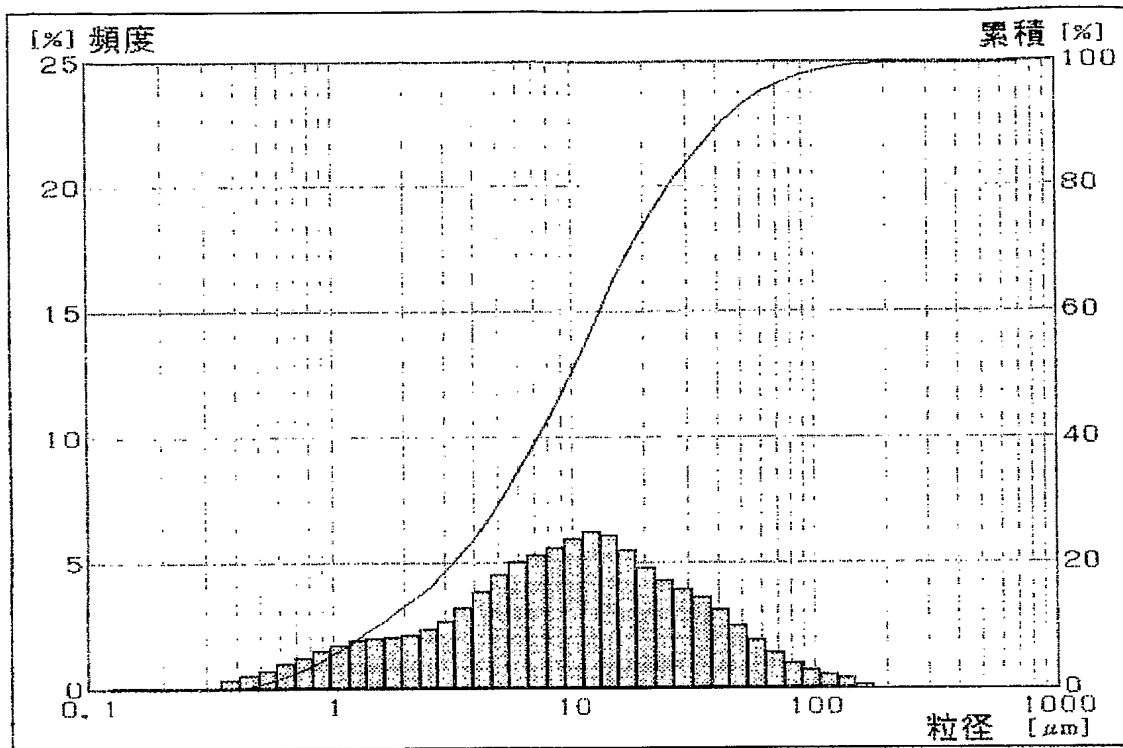
【図 3】



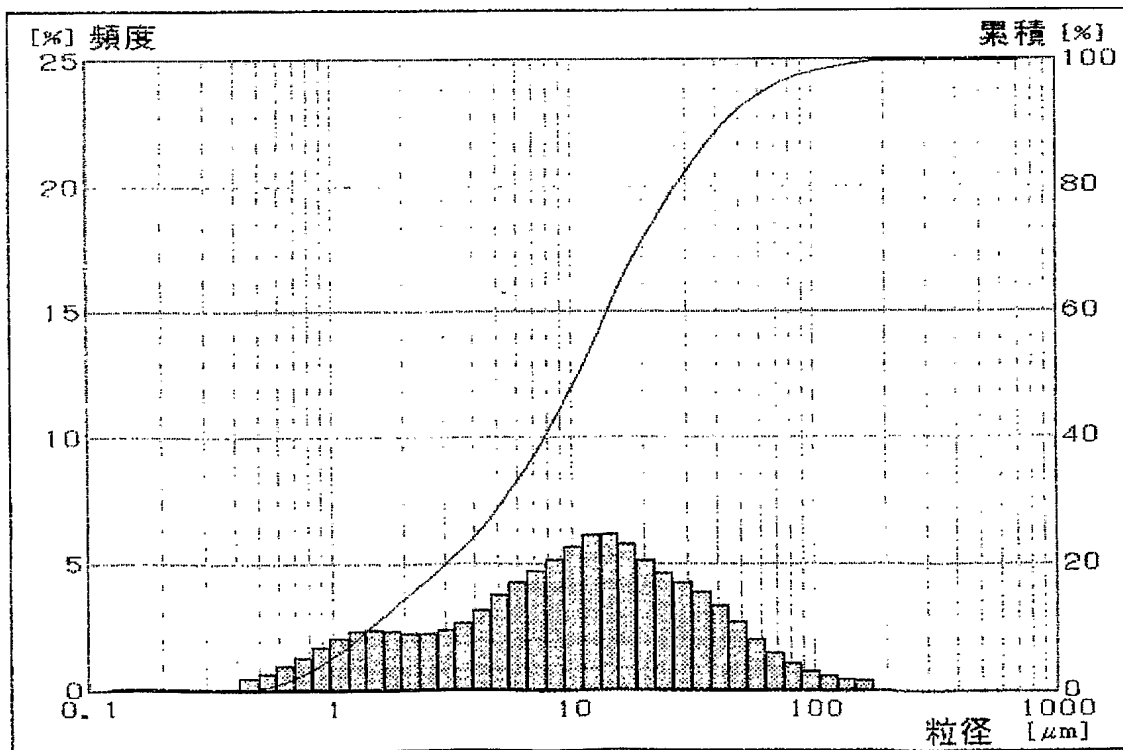
【図 4】



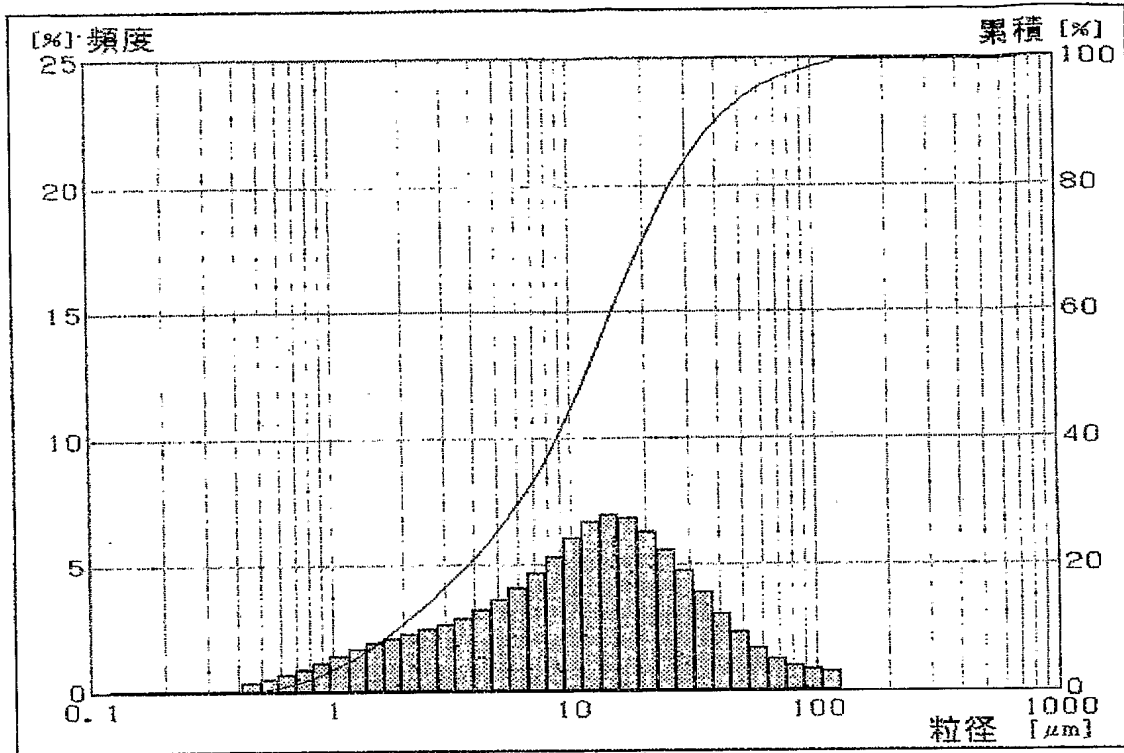
【図5】



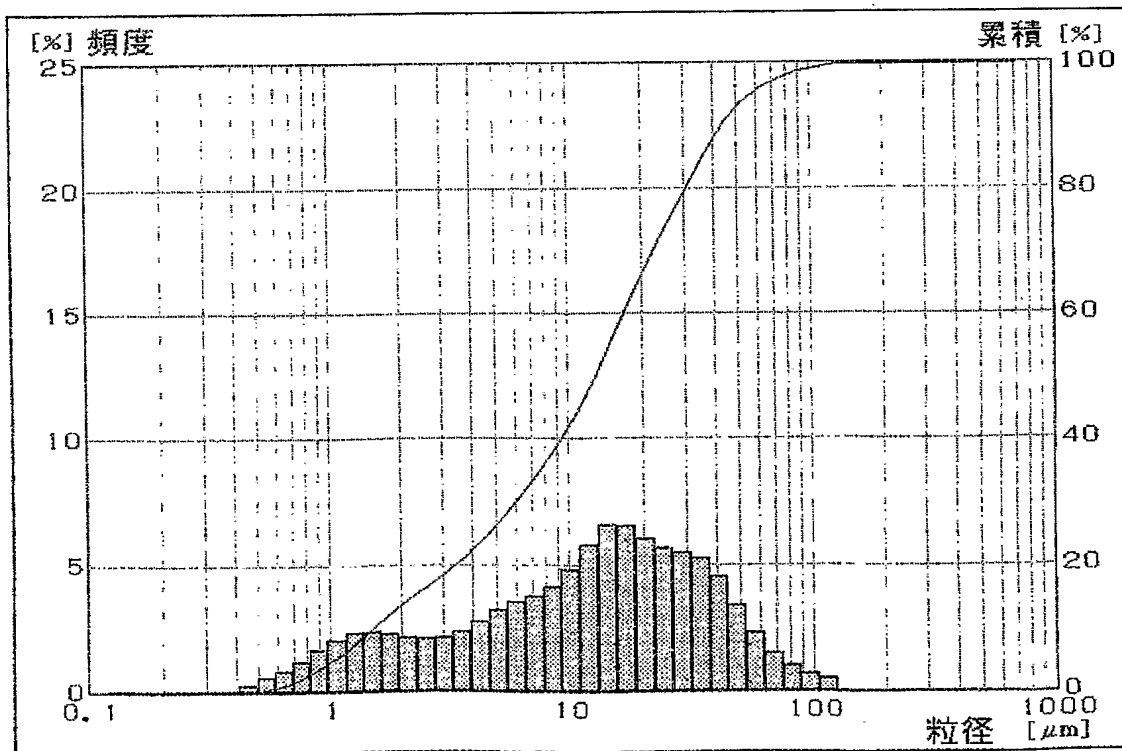
【図6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】優れた難燃性を有するポリカーボネート系樹脂組成物を安定的に得る技術を提供する。

【解決手段】ポリカーボネート系樹脂と、無機粒子とを含有し、無機粒子は、二酸化珪素および酸化アルミニウムの複合体を含有する粒子を含み、無機粒子の D_{50} 粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下である難燃性樹脂組成物を提供する。ここで、無機粒子は、複合体を含有する粒子にくわえ、さらに、酸化アルミニウム粒子と、二酸化珪素粒子とを含むことが好ましい。また、無機粒子は、フライアッシュからなることが好ましい。

【選択図】図 1

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 1 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社